

DERWENT-ACC-NO: 1985-107693

DERWENT-WEEK: 198518

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Refractory for horizontal continuous
casting - comprises alumina, boron nitride and silicon
nitride for high abrasion resistance etc.

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO METAL IND LTD [SUMQ] , TOSHIBA
CERAMICS CO [TOSF]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0158783 (August 30, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 60051669 A		March 23, 1985	N/A
007	N/A		
JP 94017268 B2		March 9, 1994	N/A
005	C04B 035/58		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 60051669A	N/A	
1983JP-0158783	August 30, 1983	
JP 94017268B2	N/A	
1983JP-0158783	August 30, 1983	
JP 94017268B2	Based on	JP 60051669
N/A		

INT-CL (IPC): B22D011/04, B22D011/10 , C04B035/58

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60051669A

BASIC-ABSTRACT:

Refractory connects a continuous casting mould to a tundish
and is composed of
8-45 wt.% aluminium oxide, 7-30 wt. % boron nitride, 4-30
wt.% aluminium

nitride and balance silicon nitride having comparatively small particle size.

It is prepd. by reaction sintering or ordinary press sintering a homogeneous mixt.

USE/ADVANTAGE - High resistance to thermal shock, low wettability to molten iron, high abrasion-resistance and high corrosion-resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/6

TITLE-TERMS: REFRACTORY HORIZONTAL CONTINUOUS CAST COMPRISE ALUMINA BORON

NITRIDE SILICON NITRIDE HIGH ABRASION RESISTANCE

DERWENT-CLASS: L02 M22 P53

CPI-CODES: L02-E09; M22-G03A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1544U; 1893U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-046609

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1985-080776

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭60-51669

⑫ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)3月23日
 C 04 B 35/58 1 0 2 7158-4G
 B 22 D 11/10 1 0 2 7353-4E
 C 04 B 35/58 1 0 3 7158-4G
 1 0 4 7158-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 連続鋳造用耐火物

⑮ 特 願 昭58-158783

⑯ 出 願 昭58(1983)8月30日

⑰ 発 明 者 山 下 肇 刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セラミックス株式会社刈谷工場内
 ⑱ 発 明 者 杉 浦 謙 次 刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セラミックス株式会社刈谷工場内
 ⑲ 発 明 者 中 井 健 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内
 ⑳ 出 願 人 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ㉑ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地
 ㉒ 代 理 人 弁理士 蔭 上 満 好 外1名
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

連続鋳造用耐火物

2. 特許請求の範囲

連続鋳造の鋳型とタンデイツシュとを連結する耐火物であつて、酸化アルミニウム8～30%、窒化ホウ素7～30%、窒化アルミニウム4～30%を含有し、残部が比較的小径の窒化珪素粒子からなることを特徴とする連続鋳造用耐火物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、例えば水平式の連続鋳造設備における鋳型とタンデイツシュとを強固に連結する連続鋳造用耐火物に関するものであり、その目的とするところは、長時間鋳込みに対しても、耐熱衝撃割れ性が良好であると共に溶鋼が濡れ難く耐摩耗性および耐食性が良好な耐火物を提供することにある。

例えば水平式の連続鋳造設備では、第1図に示すように鋳型(4)はタンデイツシュ(1)の下側部に設けられたフィードノズル(2)に対して接続耐火物(3)

を介して連結されており、タンデイツシュ(1)内の溶鋼(6)が前記鋳型(4)内へ注入され、ここで冷却されて凝固シエル(8)を形成しつつ引き抜かれていくものであることは一般に知られている、ところで前記接続耐火物(3)は鋳造中非常に低温に保持されている鋳型(4)に予め固定されているため、その予熱は困難であり、仮りに前記耐火物を予熱したとしても鋳型(4)に熱を奪われるため、温度上昇は生じにくいものである。従つて鋳込み開始時に前記タンデイツシュ(1)に溶鋼(6)を注入すると、前記接続耐火物(3)内面は急激に常温から溶鋼温度まで昇温されるために熱衝撃によつて割れが生じ、その割れが大きい場合には溶鋼(6)が漏出し、割れが小さい場合には割れ部に溶鋼(6)が浸入凝固して薄片引き抜き時の抵抗が大になりブレークアウトにつながるという問題がある。このため、このような接続耐火物は、耐熱衝撃抵抗が良好で溶鋼に対して濡れにくいことおよび耐食性、耐摩耗性に優れていること等の諸条件を満足させることが必要である。

従来、上記連続耐火物としては、反応焼結法により製造される窒化珪素(Si₃N₄)や、ホットプレス法により製造される窒化ホウ素(BN)等により構成されたものが知られている。

しかし、このような従来の連続耐火物において前者の窒化珪素系耐火物では、硬度は高いが焼込初期のスポーリング性が劣るため熱衝撃に弱く割れが発生し易いという欠点があり、また後者の窒化ホウ素系耐火物では、耐熱衝撃割れ性が良好で溶鋼との濡れがないがホットプレス法により製造されるためにコストが高く、しかも硬度が低いために耐摩耗性に劣るという欠点があり、両者共に水平式連続製造を安定に操業できないものであった。

また、近年上記欠点を解消するために窒化珪素中に窒化ホウ素を3~40%含有させて耐熱衝撃性を向上させるようにしたものの特開昭56-120575号に明示されているが、このような窒化珪素-窒化ホウ素系の耐火物においては、炭素鋼の水平連続製造を行なう場合には有望ではある

が、ステンレス鋼の焼込みに対しては第2図に示すように焼込み時間の経過に伴ない耐火物の内面にビーリングや溶損を生じるという問題があり、更にこの問題を解決するために出願人は、特開昭56-129866号に示したような窒化珪素-窒化アルミニウム-窒化ホウ素系耐火物を発明したが、この耐火物においても特に焼込時間が長時間になると耐火物内面にビーリングが生じるという問題があつた。

本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、連続製造の紡型とタンデイツシュとを連結する耐火物であつて、酸化アルミニウム8~30%、窒化ホウ素7~30%、窒化アルミニウム4~30%、比較的小径の窒化珪素粒子10~79%を均一混合状態で反応焼結法あるいは常圧焼結法により焼結させて、焼込中表面には酸化アルミニウムによる安定な保護膜を形成させ、長時間の焼込みに対しても耐熱衝撃割れ性が良好で溶鋼が濡れにくく、且つ耐摩耗性および耐食性を良好にして耐ビーリング性を向上させ得る連続製造用耐

火物を提供するものである。

以下、本発明の連続製造用耐火物を第3図以降に示す一実施例に基づき詳細に説明する。

第3図において、(a)は、下側部にフィードノズル(2)を設けたタンデイツシュであり(3)は水平連続製造装置の焼型を示すものである。

而して(4)は、前記フィードノズル(2)に対して前記焼型(3)を連設するために介装された本発明の連続製造用耐火物であり、該耐火物(4)は酸化アルミニウム8~30%、窒化ホウ素7~30%、窒化アルミニウム4~30%、残部が比較的小径の例えば50μm以下の窒化珪素粒子からなり、反応焼結法あるいは常圧焼結法により製造されたものである。

すなわち、本発明の連続製造用耐火物(4)は窒化珪素-窒化アルミニウム-窒化ホウ素系の耐火物の耐ビーリング性を向上させるために酸化アルミニウムを添加させたものであり、該酸化アルミニウムを10~30%含有させることにより耐火物(4)の焼結温度1450℃~1700℃で窒化珪素

を安定なSi₃Al₂N₅に変化させるものであることはX線回折により確認されていると共に第4図に示したように接触角を大きくさせて溶鋼(5)との濡れ性を低下させることができ、耐火物の耐ビーリング性を向上させるものである。

尚、この酸化アルミニウムの添加量を8~30%に限定した理由は、この8%未満では、第5図に示したようにステンレス鋼に対する耐食性に劣り、またこの30%を越えると、耐火物の強度が著しく低下するためである。従つてこの酸化アルミニウムの添加量と耐ビーリング性とは密接な関係があることは第6図の実験結果から明らかである。

すなわち、第6図は、窒化珪素に窒化ホウ素10%と窒化アルミニウム10%を含有させた5種の耐火物原料に1種は酸化アルミニウムを添加せず、また残りの4種にはそれぞれ酸化アルミニウムを5%、10%、20%、30%添加して耐火物(a)(b)(c)(d)(e)をそれぞれ製造し、これら5種の耐火物にインコロイ800(32Ni-200Cr)を各

々10トン繰込んだ時のピーリング深さを調べたものであるが、酸化アルミニウムの8%以上を含有する3種の耐火物(a)(b)(c)はピーリング深さが1mm以下であるのに対し、それを5%添加した耐火物(d)および添加させなかつた耐火物(e)はピーリングが大きく既に1〜2トン繰込んだ時点でブレークアウトを起こすものであつた。

また前記窒化ホウ素を全体の7〜30%含有させたのは、この含有範囲で耐火物の弾性率および熱膨張率を低下させて、耐熱衝撃割れ性に優れたものを得ることができるからであり、更に窒化アルミニウムを全体の4〜30%含有させたのは、この含有範囲であれば、特にステンレス鋼を繰込んだ場合の耐食性が優れているからであり、上限30%としたのはこれを越えると逆に耐火物の熱膨張率が大きくなり、強度低下を招くためである。

更にまた、前記窒化珪素粒子を比較的小径なものとした理由は、ピーリングが一般に $Si_3N_4 \rightarrow 3Si + 4N$ の分解式で表わされるように分解した場合の Si_3N_4 跡に前述したように溶鋼が侵入し、硬

固し、その溶鋼が引き抜かれるために生じるものであり、換言すれば溶鋼の浸入は、窒化珪素分解時の残存空孔、すなわち窒化珪素粒子の大きさが小さい程、起こり難いものである。従つて、その粒子を例えば $50\mu m$ 以下にすることにより、ピーリングを可及的防止できるものである。

次に本発明の連続鋳造用耐火物と従来の耐火物を比較するために第1表に示すような条件で5種の耐火物を製造し、これらのピーリング発生状況を調べた結果を示す。

第 1 表

	耐火物	製造方法	組 成 (wt%)				Si_3N_4 平均粒径	焼成温度
			Si_3N_4	ALN	BN	Al_2O_3		
従来例	A	反応焼結法	60	20	20	—	70	1450°C
	B	"	75	10	10	5	60	"
本発明	C	"	68	7	15	10	45	"
	D	"	68	7	10	15	40	"
	E	常圧焼結法	68	7	15	10	40	1700°C

まず、上記第1表に基づく条件で窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化アルミニウムを混合して得られる各供試材料をそれぞれ500g取り出し、各々に有機樹脂バインダーの40%溶液を8%添加してこれらを30分間混練した後各々を成形圧1ton/cm²で220φ×190φ×15tのリング形状に成形した(a)〜(e)の5種の耐火物を製造した。

前記各耐火物の(a)〜(d)は反応焼結法により1450°Cで焼成したものであり、耐火物(e)は常圧焼結法により1700°Cで焼成したものであり、これら各耐火物の物性値を第2表に示す。

第 2 表

耐火物	見掛け気孔率(%)	かさ比重	曲げ強度($\frac{kg}{cm^2}$)
A	26.2	2.10	540
B	24.6	2.15	785
C	25.3	2.21	821
D	24.1	2.24	925
E	24.0	2.22	1175

以上のような5種の耐火物(a)〜(e)を水平連続鋳造機により第3表に示す条件でオーステナイト系ステンレス鋼 SUS310 (250r-20N1) の丸ビレットを約20トン繰込んだ後の各耐火物のピーリング深さの測定結果を第4表に示す。

第 3 表

鋼 種	錠片径(mmφ)	引抜速度(m/min)	引抜長さ(m)
SUS310	212	0.8	75.0

第 4 表

耐火物	ピーリング長さ(mm)
A	5.0
B	4.8
C	0.8
D	0.5
E	0.5

すなわち、従来の耐火物(a)および(b)ではピーリングがいずれも約5mm程度発生しており、且つ繰込みビレット表面は乱れ、モールド端部も摩耗して水平式連続鋳造は不安定な操業であつたのに対し、本発明の要件を満足する耐火物(c)(d)(e)の3種

は、いずれもピーリングが1mm以下の深さしか発生しておらず特に窒化硅素粒子を細かくした(4)および常圧焼結法により製造された(4)はピーリングが0.5mmしか発生しておらず極めて安定した鋳込みが行なえるものであつた。

以上のように本発明の連続鋳造用耐火物は酸化アルミニウム10～30%、窒化ホウ素7～30%、窒化アルミニウム4～30%含有し、残部を比較的小径な窒化硅素粒子によつて構成したものであるから従来のものとは異なり、長時間の鋳込みに対しても溶鋼が濡れにくく、且つ耐摩耗性および耐食性も良好で耐ピーリング性を向上させて安定した鋳造作業を行なうことができるものである。

尚、上記実施例では耐火物の成形例としてリング状のものを例示したが、形状としては角型であつても良い。

また本発明の連続鋳造用耐火物は水平式連続鋳造以外に、例えば垂直型又は彎曲型の連続鋳造機の鋳型に接続して使用することも可能であり、更

に湯道煉瓦や浸漬ノズルにも使用可能である。

4.図面の簡単な説明

第1図は従来の水平連続鋳造設備の鋳型とタンデイツシュの接続状態を示す断面図、第2図はステンレス鋼と炭素鋼の鋳込長さに対する耐火物のピーリング深さを示すグラフ、第3図は本発明を使用した場合の鋳型とタンデイツシュの接続状態を示す断面図、第4図は Si_3N_4 -10%B N -10% Al_2N_3 に Al_2O_3 の所定量を含有させた耐火物の接触角との関係を示すグラフであり、第5図は第4図の各耐火物の溶損速度との関係を示すグラフ、第6図は Si_3N_4 -10%B N -10% Al_2N_3 に対する Al_2O_3 の添加量とピーリング深さとの関係を示すグラフ。

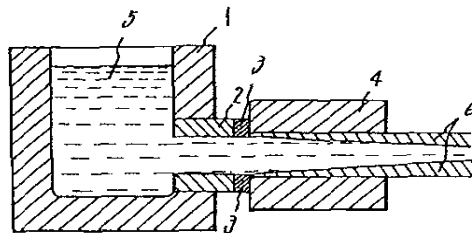
(1)はタンデイツシュ、(2)はフィードノズル、(3)は連続鋳造用耐火物、(4)は鋳型。

特許出願人 東芝セラミックス株式会社

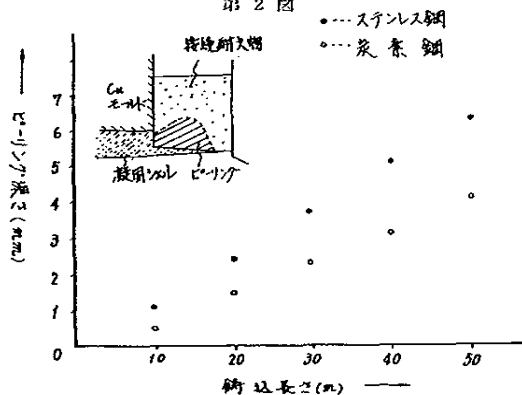
同 住友金属工業株式会社

代理人 澤 上 清 (ほか1名)

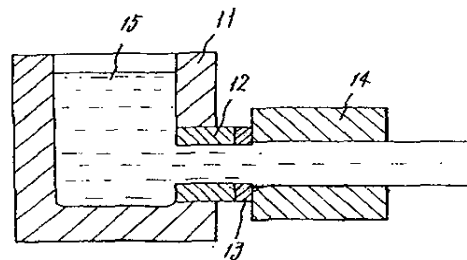
第1図



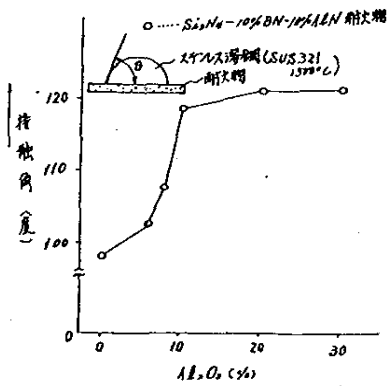
第2図



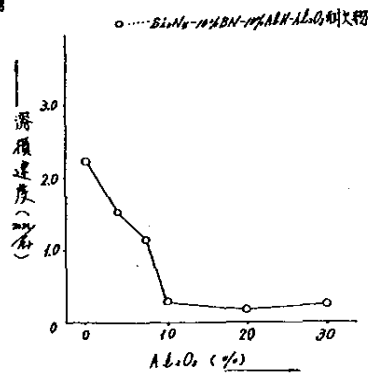
第3図



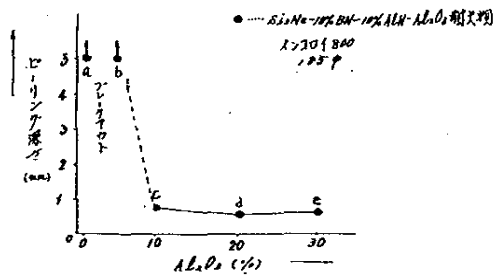
第4図



第5図



第6図



第1頁の続き

②発明者 福島 桂 春 尼崎市東向島西之町1番地 住友金属工業株式会社鋼管製造所内

②発明者 寺尾 公 一 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

手続補正書(自発)

昭和 59 年 1 月 23 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭 58-158783号

2. 発明の名称

連続焼造耐火物

3. 補正をする者

事件との関係

出願人

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏名(名称) 東芝セラミックス株式会社 (ほか1名)

4. 代 理 人

住 所 大阪府大阪市西区柳本町1の10の4

氏 名 (6082) 弁理士 溝 上 満 好

5. の日付 昭和 年 月 日

6. 補正の対象

明細書における(「特許請求の範囲」,「発明の概要を説明」)の項

7. 補正の内容 別紙の通り

特開昭 60- 51669 (6)

補 正 の 内 容

- (1) 本願発明の「2.特許請求の範囲」の記載を別紙の通り補正致します。
- (2) 本願明細書の第4頁第12行目~13行目および第5頁の第10行目に「8~30%」とあるを「8~45%」に補正し、また、第5頁の19行目および第11頁の7行目に「10~30%」とあるを「8~45%」に各々補正致します。
- (3) 本願明細書の第5頁20行目に記載された「1450℃~1700℃」を「1400℃~1800℃」に補正致します。
- (4) 本願明細書中第6頁第9行目に「30%」とあるを「45%」に補正致します。
- (5) 本願明細書中第8頁の第1表および第9頁の第2表、および第10頁の第4表をそれぞれ下記のように補正致します。

第 1 表 配

	耐火物	製造方法	組 成 (wt%)				Si ₃ N ₄ 平均粒径	焼成温度
			Si ₃ N ₄	AlN	BN	Al ₂ O ₃		
従来例	A	反応焼結法	60	20	20	—	70	1450℃
	B	"	75	10	10	5	60	"
本発明	C	"	68	7	15	10	45	"
	D	"	68	7	10	15	40	"
	E	常圧焼結法	68	7	15	10	40	1700℃
	F	"	60	9	10	21	40	1700℃

第 2 表

耐火物	見掛け気孔率(%)	かさ比重	曲げ強度(Kg/cm ²)
A	26.2	2.10	540
B	24.6	2.15	785
C	25.3	2.21	821
D	24.1	2.24	925
E	24.0	2.22	1175
F	23.8	2.25	1470

第 4 表

耐火物	ピーリング剥さ(mm)
A	5.0
B	4.8
C	0.8
D	0.5
E	0.5
F	0.3

- (6) 本願明細書中、第8頁の8行目に記載された「5種」を「6種」に補正致します。
- (7) 本願明細書中、第9頁の第7行目に「(A)~(D)の5種の…」とあるを「(A)~(F)の6種の…」と補正致します。
- (8) 本願明細書中の第10頁において、第1行目にある「(A)~(D)」を「(A)~(F)」に、また第20行目の「耐火物(C)(D)(E)の3種」を「耐火物(C)(D)(E)の4種」にそれぞれ補正致します。
- (9) 本願明細書中の第11頁において、第3行目~第4行目に記載された「(D)はピーリングが0.5mmしか…」を「(D)(E)はピーリングが0.5mm以下…」に補正致します。

下しか…」と補正します。

09. 本願明細書中第9頁の第10行目に「耐火物
質は…」とあるを「耐火物~~(質)~~は…」に補正し
ます。

00. 本願明細書中第10頁の第1行目に「以上の
ような5種の…」とあるを「以上のような6種
の…」に補正します。

8. 添付書類の目録

(1) 補正後の「特許請求の範囲」 1通

2. 特許請求の範囲

連続鋳造の鋳型とタンデイツシュとを連結する
耐火物であつて、溶化アルミニウム8～45％、
窒化ホウ素7～30％、窒化アルミニウム4～3
0％を含有し、残部が比較的小径の窒化硅素粒子
からなることを特徴とする連続鋳造用耐火物。